

PCT/JP2004/005527
16. 4. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

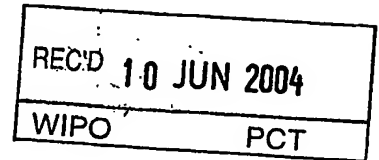
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 8月21日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-297443
[ST. 10/C]: [JP2003-297443]

出 願 人
Applicant(s): 住友チタニウム株式会社

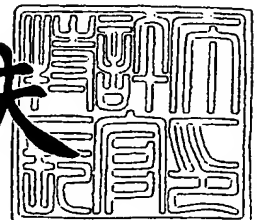


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3045701

【書類名】 特許願
【整理番号】 P3429AP793
【提出日】 平成15年 8月21日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫殿
【国際特許分類】 H01M 10/00
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内
 【氏名】 夏目 義丈
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内
 【氏名】 小笠原 忠司
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内
 【氏名】 東 和臣
【特許出願人】
 【識別番号】 397064944
 【氏名又は名称】 住友チタニウム株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100059373
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 生形 元重
 【電話番号】 06-6201-3851
【代理人】
 【識別番号】 100123467
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 柳館 隆彦
 【電話番号】 06-6201-3851
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-123938
 【出願日】 平成15年 4月28日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 008590
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0216662
 【包括委任状番号】 0216663

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

リチウム二次電池用負極における S i O 膜の形成に使用される S i O 析出体であり、ラトラ試験での重量減少率（ラトラ値）が 1. 0 % 以下である成膜用材料。

【請求項 2】

リチウム二次電池用負極における S i O 膜の形成に請求項 1 に記載の成膜用材料を用いるリチウム二次電池用負極の製造方法。

【請求項 3】

集電体の表面に負極活物質として S i O 膜を形成した S i O 膜型負極であって、10 回目の放電における容量維持率が 9 8 % 以上であるリチウム二次電池用負極。

【書類名】明細書

【発明の名称】リチウム二次電池用負極の製造に用いる成膜用材料、リチウム二次電池用負極の製造方法及びリチウム二次電池用負極

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用負極の製造に用いる成膜用材料、その成膜用材料を用いるリチウム二次電池用負極の製造方法、及びその製造方法により得られるリチウム二次電池用負極リチウム二次電池に用いる負極の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオンの吸蔵放出により充電・放電を行うリチウム二次電池は、高容量、高電圧、高エネルギー密度といった特徴を兼ね備えていることから、OA機器、なかでも携帯電話、パソコン等の携帯情報機器の電源として非常に多く使用されている。このリチウム二次電池では、充電時に正極から負極へリチウムイオンが移行し、負極に吸蔵されたリチウムイオンが放電時に正極へ移行する。

【0003】

リチウム二次電池の負極を構成する負極活物質としては、炭素粉末が多用されている。これは後で詳しく述べるが、炭素負極の容量、初期効率及びサイクル寿命といった各種特性の総合的な評価が高いためである。そして、この炭素粉末は、結着剤溶液と混合されてスラリー化され、そのスラリーを集電板の表面に塗布し乾燥後、加圧する粉末混練塗布乾燥法により負極シートとされる。ちなみに、正極を構成する正極活物質としては、リチウムを含有する遷移金属の酸化物、主に LiCoO_2 などが使用されている。

【0004】

現在多用されている炭素負極の問題点の一つは、他の負極に比べて理論容量が小さい点である。理論容量が小さいにもかかわらず、炭素負極が多用されているのは、初期効率、サイクル寿命といった容量以外の特性が高く、諸特性のバランスが良いためである。

【0005】

携帯情報機器用電源として多用されるリチウム二次電池に関しては、更なる容量増大が求められており、この観点から炭素粉末より容量が大きい負極活物質の開発が進められている。そのような負極活物質の一つが SiO であり、 SiO の理論容量は炭素の数倍に達する。それにもかかわらず SiO 負極は実用化されていない。その最大の理由は SiO 負極の初期効率が極端に低いからである。

【0006】

初期効率とは、初期充電容量に対する初期放電容量の比率であり、重要な電池設計因子の一つである。これが低いということは、初期充電で負極に注入されたリチウムイオンが初期放電時に十分に放出されないということであり、この初期効率が低いと如何に理論容量が大きくとも実用化は困難である。このため、 SiO 負極の初期効率を高める工夫が様々な講じられており、その一つが特許文献1に記載された、予めリチウムを SiO へ含有させる方法である。

【0007】

【特許文献1】特許第2997741号公報

【0008】

SiO 負極は、炭素負極と同様、 SiO の微粉末を結着剤溶液と混合してスラリー化し、そのスラリーを集電板の表面に塗布し乾燥後、加圧する粉末混練塗布乾燥法により作製される。予めリチウムを SiO へ含有させた負極の場合も、同様の粉末混練塗布乾燥法を用いて集電板の表面に粉末を積層することにより作製される。

【0009】

このようにして作製されるリチウム含有の SiO 負極は、リチウム二次電池の初期効率を高めるのに有効である。しかし、 SiO へ予めリチウムを含有させる方法は、その含有によって初期充電容量を低下させることになり、 SiO の優れた特性である理論容量の高

さを実質的に阻害することになる。このようなことから、SiO₂負極の初期充電容量を低減させずに初期効率を高める対策が待たれている。

【0010】

また、リチウム二次電池には更なる小型化が要求されているが、粉末混練塗布乾燥法によって作製されるSiO₂負極では、SiO₂層が低密度の多孔質体となるため、リチウムの有無に関係なく小型化が難しいという問題もある。

【0011】

このような事情を背景として、本発明者は、集電体の表面に真空蒸着によりSiO₂の緻密な薄膜を形成することを企画し、種々実験を行った。その結果、粉末混練塗布乾燥法で形成された従来のSiO₂層と比べて単位体積当たりの容量が増加するだけでなく、そのSiO₂層で問題になっていた初期効率の低さが、初期充電容量の低下を伴うことなく飛躍的に改善されることが判明した。また、真空蒸着のなかではイオンプレーティング法によって形成された薄膜が特に高性能であること、及びスパッタリング膜でも真空蒸着膜に類似した効果が得られることが判明した。

【0012】

このようなリチウム二次電池用負極の開発とは別に、本発明者は食品や医薬品などの包装材料として使用される蒸着フィルム、特に、その蒸着に蒸着源として使用されるSiO₂についての研究を行っている。その研究の過程で、本発明者はラトラ試験での重量減少率（ラトラ値）が1.0%以下であるSiO₂析出体を蒸着源に使用すると、蒸着膜形成時におけるスプラッシュ現象が抑制されることを知見し、特許文献2により提示した。

【0013】

【特許文献2】国際公開03/025246号パンフレット

【0014】

即ち、真空蒸着では、成膜用材料（蒸着源）を真空中で抵抗加熱や誘導加熱、電子ビーム照射等により加熱して溶融させ、その蒸気を基体の表面に付着させる。ここにおける成膜用材料としては、例えばSi粉末とSiO₂粉末の混合物を真空中で加熱することにより、SiO₂ガスを発生させ、これを低温の析出部で析出させて得たSiO₂析出体を使用される。しかし、SiO₂析出体の場合、蒸着時にスプラッシュ現象が多発し、形成されたSiO₂の蒸着膜にピンホールなどの欠陥が生じて、耐透過特性が低下するという問題があった。

【0015】

本発明者はこの問題を解決するために、成膜用材料の物性に着目し、その物性とスプラッシュ現象の関連について種々検討を行った。その結果、成膜用材料自体の脆さがスプラッシュ現象に大きく影響していること、及びそのスプラッシュ現象が生じ難くなる当該材料の脆さの評価基準として、圧粉体の評価に使用されるラトラ試験での重量減少率（ラトラ率）が有効であることが明らかになった。

【0016】

そして更に研究を続ける過程で、前述したリチウム二次電池用負極の製造におけるSiO₂膜の形成に、ラトラ試験での重量減少率（ラトラ値）が1.0%以下であるSiO₂析出体を使用すると、初期効率だけでなくサイクル特性も向上することが判明した。

【0017】

即ち、SiO₂焼結体はSiO₂析出体を焼結する必要があるため、製造コストが大きい。このため、比較的安価なSiO₂析出体を使用したいという要望がある。しかし、SiO₂析出体はSiO₂焼結体と比べて緻密性が低く、割れや欠けを生じやすい。このSiO₂析出体をリチウム二次電池用負極におけるSiO₂膜の形成に使用すると、充放電を繰り返すごとに放電量が減少する傾向が強い。この傾向は、SiO₂焼結体を用いた場合には余り見られないものである。ラトラ試験での重量減少率（ラトラ値）が1.0%以下であるSiO₂析出体を使用すると、このようなSiO₂析出体を用いたときに固有の現象であるあるサイクル特性の低下が効果的に抑制されるのである。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明の目的は、リチウム二次電池用負極の製造に用いて、初期充電容量の低下を伴うことなく初期効率を改善でき、合わせてサイクル特性を改善できる成膜用材料を提供することにある。

【0019】

本発明の別の目的は初期充電容量の低下を伴うことなく初期効率を改善でき、合わせてサイクル特性を改善できるリチウム二次電池用負極の製造方法を提供することにある。

【0020】

本発明の更に別の目的は、初期効率及び初期充電容量が大きく、サイクル特性も良好なリチウム二次電池用負極を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明の成膜用材料は、リチウム二次電池用負極におけるSiO膜の形成に使用されるSiO析出体であり、且つラトラ試験での重量減少率（ラトラ値）が1.0%以下であるものである。

【0022】

また、本発明のリチウム二次電池用負極の製造方法は、リチウム二次電池用負極におけるSiO膜の形成に上記SiO析出体を用いるものである。

【0023】

また、本発明のリチウム二次電池用負極は、集電体の表面に負極活物質としてSiO膜を形成したSiO膜型負極であって、サイクル特性として、10回目の放電における容量維持率が98%以上のものである。このような負極は、SiO膜の形成に上記SiO析出体を用いることにより製造可能である。

【0024】

ラトラ試験とは、日本粉末冶金工業会（J PMA）の「金属圧粉体のラトラ試験法」J PMA標準4-69である。この試験法は、本来、加圧成形した金属圧粉体の耐摩耗性及び先端安定性を評価するための試験法である。本発明ではこれをSiO析出体の物性評価に用いる。具体的には、ラトラ試験に用いるのと同じ寸法・形状の試験片を機械加工等によってSiO析出体から採取し、その試験片をラトラ試験と同じ方法で試験に供して、試験前後の重量減少率（ラトラ値）を求める。本来の試験では金属粉末の圧縮性や成形性が評価されるが、本発明ではSiO析出体の緻密さ、均一性などが評価される。

【0025】

このラトラ値が1.0%以下の緻密で均一なSiO析出体をSiO膜の形成に使用することにより、初期効率だけでなくサイクル特性も向上する。具体的には、10回目の放電における容量維持率が98%以上に向上する。一般のSiO析出体を用いた場合、この容量維持率は90%以下と低い。ラトラ値の低減がサイクル特性の向上に影響する理由は定かではないが、現状では次のように推察される。

【0026】

リチウム二次電池では、陽極集電体、陽極活物質層、電解質、セパレータ、負極活物質層、負極集電体により積層構造が構成される。負極活物質層に局所的に不均一な部分或いは凹凸などがあると、その部分から積層構造の破壊が進み、これがサイクル特性の低下につながる事が考えられる。そのため、負極活物質層を均質化することがサイクル特性の向上に有効と考えられる。そして、均質な負極活物質層を形成するためには、成膜用材料であるSiO析出体が緻密で均一であることが必要である。これが、ラトラ値の小さいSiO析出体がサイクル特性の向上に有効な理由と考えられる。

【0027】

一方、SiOの粉末混練塗布乾燥層で初期効率が低下し、SiO膜、即ち真空蒸着膜及びスパッタリング膜でこれが低下しない理由は次のように考えられる。

【0028】

SiO粉末は例えば次のようにして製造される。まずSi粉末とSiO₂粉末の混合物を真空中で加熱することにより、SiOガスを発生させ、これを低温の析出部で析出させてSiO析出体を得る。この製法で得られるSiO析出体のSiに対するOのモル比はほぼ1となる。このSiO析出体を粉碎してSiO粉末を得るのであるが、粉末にすると表面積が増大するために、粉碎時及び粉末の使用時などに大気中の酸素により酸化され、SiO成形体のSiに対するOのモル比は1を超えてしまう。加えて、SiO粉末を粉末混練塗布乾燥法で積層する際にもSiO粉末の表面積の大きさ故に酸化が進んでしまう。こうしてSiOの粉末混練塗布乾燥層ではSiに対するOのモル比が高くなる。そして、粉末混練塗布乾燥層のSiO粉末のSiに対するOのモル比が高いと、初期充電時に吸蔵されたりリチウムイオンが放電時に放出されにくくなり、初期効率が低下することになる。

【0029】

これに対して、SiO析出体を用いた真空蒸着法やスパッタリング法では、SiO析出体を粉末化することがなく、成膜も真空中で行うために酸素モル比の増加が抑制され、結果、初期効率の低下が抑えられる。加えて、真空蒸着法やスパッタリング法で形成される薄膜は緻密である。一方、粉末混練塗布乾燥層は粉末が押し固められただけの粉末集合体に過ぎず、SiOの充填率が低い。初期充電容量は負極活物質層の単位体積あたりの充電量であるため、緻密な薄膜の方が初期充電容量が高くなり、2サイクル目以降も充電容量が高くなる。

【0030】

成膜法のなかでは、真空蒸着法的一种であるイオンプレーティング法によって形成された薄膜が特に高性能になる。その理由については、Siに対するOのモル比が1:1のSiOを使用する場合でも、そのSiO中の酸素が低下する傾向が見られることが影響していると考えられる。即ち、SiO中の酸素はリチウムイオンとの結合性が強いために出来るだけ少ない方が望ましいところ、イオンプレーティング法を用いることにより、SiO膜のSiに対するOのモル比が最大で0.5程度まで低下するのである。ちなみにイオンプレーティング法で酸素モル比が低下する理由は現状では不明である。

【0031】

SiO析出体は、前述したように、Si粉末とSiO₂粉末の混合物を真空中で加熱することにより、SiOガスを発生させ、これを低温の析出部で析出させることにより製造される。ラトラ値が1.0%以下のSiO析出体は、製造条件の選択、析出部構造の変更等により製造可能である（特許文献2参照）。

【0032】

SiO膜の厚さは0.1~50μmが好ましい。0.1μm未満の場合は、単位体積当たりの容量は増加するものの、単位面積当たりの容量が低くなる。一方、この薄膜は絶縁膜であるため、50μmを超えるような場合は、薄膜から集電体への集電効率の低下が問題になる場合がある。

【0033】

集電体としては金属薄板が好適である。その金属としてはCu、Alなどを用いることができる。板厚は1~50μmが好ましい。これが薄すぎると製造が難しくなり、機械的強度の低下も問題になる。一方、厚すぎる場合は負極の小型化が阻害される。

【0034】

なお正極は、集電体の表面に正極活物質層を形成した構造である。正極活物質としては、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄などのリチウムを含有する遷移金属の酸化物が主に使用される。正極の作製法としては、酸化物の微粉末を結着剤溶液と混合してスラリー化し、そのスラリーを集電体の表面に塗布し乾燥後、加圧する粉末混練塗布乾燥法が一般的であるが、負極と同様の成膜により形成することもできる。

【0035】

電解液としては、例えばエチレンカーボネートを含む非水電解質などを使用することができる。

【発明の効果】

【0036】

本発明の成膜用材料は、リチウム二次電池用負極におけるSiO膜の形成に成膜用材料として使用されるSiO析出体であって、ラトラ試験での重量減少率（ラトラ値）が1.0%以下であることにより、初期充電容量の低下を伴うことなく初期効率を改善でき、合わせてサイクル特性を改善できる。

【0037】

また、本発明のリチウム二次電池用負極の製造方法は、そのSiO析出体の使用により、初期充電容量の低下を伴うことなく初期効率を改善でき、合わせてサイクル特性を改善できる。

【0038】

また、本発明のリチウム二次電池用負極は、集電体の表面に負極活物質としてSiO膜を形成したSiO膜型負極であって、サイクル特性として、10回目の放電における容量維持率が98%以上であることにより、初期効率及び初期充電容量が大きく、サイクル特性も良好である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0039】

以下に本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。図1はリチウム二次電池の構成を例示する縦断面図である。

【0040】

リチウム二次電池は、所謂ボタン電池であり、正極面を形成する円形の偏平なケース10を備えている。ケース10は金属からなり、その内部には、円盤状の正極20及び負極30が下から順に重ねられて収容されている。正極20は、円形の金属薄板からなる集電体21と、その表面に形成された正極活物質層22とからなる。同様に、負極30は円形の金属薄板からなる集電体31と、その表面に形成された負極活物質層32とからなる。そして両極は、それぞれの活物質層を対向させ、対向面間にセパレータ40を挟んだ状態で積層されて、ケース10内に収容されている。

【0041】

ケース10内には又、正極20及び負極30と共に電解液が収容されている。そして、シール部材50を介してケース10の開口部をカバー60で密閉することにより、収容物がケース10内に封入されている。カバー60は負極面を形成する部材を兼ねており、負極30の集電体31に接触している。正極面を形成する部材を兼ねるケース10は、正極20の集電体21と接触している。

【0042】

本実施形態においては、負極30における負極活物質層32が、SiO析出体を成膜用材料として真空蒸着又はスパッタリング、好ましくは真空蒸着の一種であるイオンプレーティングにより集電体31上に形成したSiOの緻密な薄膜からなる。より具体的には、SiO析出体として、ラトラ試験での重量減少率（ラトラ値）が1.0%以下のものを用いた薄膜である。薄膜の厚みは0.1～50μmが適当である。

【0043】

一方、正極20における正極活物質層22は、従来どおり、 LiCoO_2 などのリチウムを含有する遷移金属の酸化物の粉末を、結着剤溶液と混合してスラリー化し、そのスラリーを集電板21の表面に塗布し乾燥後、加圧する粉末混練塗布乾燥法により形成されている。

【0044】

本実施形態のリチウム二次電池における特徴は以下のとおりである。

【0045】

第1に、負極活物質層32がSiOからなるため、炭素粉末層と比べて理論容量が格段に大きい。第2に、そのSiOが真空蒸着又はスパッタリングにて形成された薄膜であるため、初期充電容量を低減させずに初期効率を高くできる。第3に、薄膜の単位体積当たりの容量が大きいいため、小型化が容易となる。第4に、成膜用材料として、ラトラ試験で

の重量減少率（ラトラ値）が1.0%以下のSiO析出体を用いたため、サイクル特性に優れる。具体的には、粉末混練塗布乾燥法により形成されたSiO層よりサイクル特性が良好で、SiO焼結体を用いて形成した薄膜と同等である。

【実施例】

【0046】

次に、本発明の実施例を示し、比較例と対比することにより、本発明の効果を明らかにする。

【0047】

成膜用材料としてSiO析出体を製造した。具体的には、Si粉末とSiO₂粉末の混合物を真空中で加熱することにより、SiOガスを発生させ、これを低温の析出部で析出させることにより、SiO析出体を製造した。その際、製造条件、析出部構造等の析出条件を変更することにより、SiO析出体の物性を変えた（特許文献2参照）。

【0048】

製造された各種のSiO析出体に対してラトラ試験を実施し、ラトラ値を調べた。また、製造された各種のSiO析出体を成膜用材料に用いて、厚みが10μmの銅箔からなる集電体の表面に、負極活物質層として、イオンプレーティング法によりSiO膜を形成した。イオンプレーティング法では、EBガンを加熱源として所定の真空雰囲気中〔10⁻³ Pa (10⁻⁵ torr)〕でSiO膜（膜厚5μm）を形成した。

【0049】

こうして製造された各種の負極を正極と組み合わせ、電解液と共にケース内に封入してリチウム二次電池（サイズ直径15mm、厚さ3mm）を完成させた。完成した各種電池のサイクル特性を測定した。サイクル特性は、1回目の放電量に対する10回目の放電量の比率（容量維持率）で評価した。なお、正極にはLiCoO₂の微粉末を用い、電解液にはエチレンカーボネートを含有する非水電解質を用いた。

【0050】

測定された容量維持率とラトラ値との関係を表1に示す。表1から分かるように、成膜用材料であるSiO析出体のラトラ値が小さくなるほど容量維持率が増大し、1.0%以下のラトラ値で98%以上の容量維持率が確保される。

【0051】

【表1】

	ラトラ値 (%)	容量維持率 (%)
実施例1	0.5	98.8
実施例2	0.8	98.5
実施例3	1.0	98.0
比較例1	1.2	92.7
比較例2	1.4	83.6

【0052】

また、初期効率は、粉末混練塗布乾燥法により形成されたSiO層の場合は50%以下である。予めリチウムをSiOへ含有させることにより、初期効率は80%以上に上がるが、これはもっぱら初期充電容量が減少したためであり、SiOの優れた理論容量が阻害されることになる。SiO析出体による膜形成の場合は、初期充電容量が大きいまま初期効率が80%以上に改善される。

【図面の簡単な説明】


【0053】

【図 1】 リチウム二次電池の構造を例示する縦断面図である。

【符号の説明】

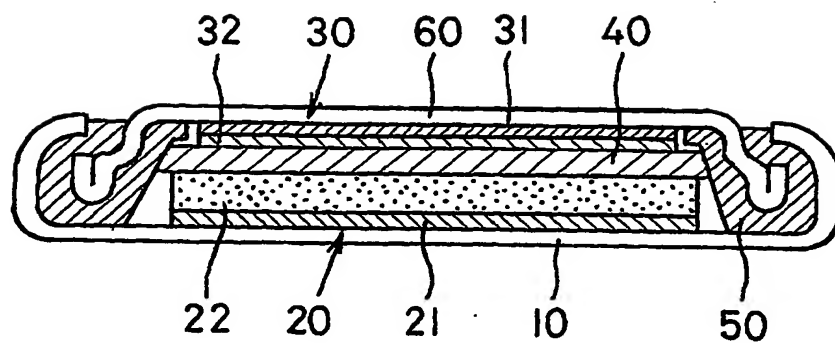
【 0 0 5 4 】

- 1 0 ケース
- 2 0 正極
- 2 1 集電体
- 2 2 正極活物質層
- 3 0 負極
- 3 1 集電体
- 3 2 負極活物質層
- 4 0 セパレータ
- 5 0 シール部材
- 6 0 カバー



【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リチウム二次電池の初期充電容量の低下を伴うことなく初期効率を改善する。
サイクル特性を改善する。

【解決手段】 リチウム二次電池用負極に用いる集電体の表面に負極活物質層として S i
O 膜を真空蒸着により形成する。蒸着源として、ラトラ試験での重量減少率（ラトラ値）
が 1 . 0 % 以下である S i O 析出体を用いる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-297443
受付番号	50301377502
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 9月 8日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	397064944
【住所又は居所】	兵庫県尼崎市東浜町1番地
【氏名又は名称】	住友チタニウム株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】	100059373
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区瓦町4丁目6番15号 (瓦町浪速ビル) 大生特許事務所
【氏名又は名称】	生形 元重

【代理人】

【識別番号】	100123467
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区瓦町4丁目6番15号 (瓦町浪速ビル) 大生特許事務所
【氏名又は名称】	柳館 隆彦

特願 2 0 0 3 - 2 9 7 4 4 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 7 0 6 4 9 4 4]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 月 1 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

兵庫県尼崎市東浜町1番地

氏 名

住友チタニウム株式会社